

**METHOD FOR REDUCING NITROGEN OXIDES IN EXHAUST GASES  
CONTAINING OXYGEN, ESPECIALLY EXHAUST GASES FROM INTERNAL  
COMBUSTION ENGINES**

Publication number: JP2001523165T

Publication date: 2001-11-20

Inventor:

Applicant:

Classification:






- international: *B01D53/56; B01D53/94; F01N3/08; F01N3/20;  
F01N3/24; B01D53/56; B01D53/94; F01N3/08;  
F01N3/20; F01N3/24; (IPC1-7): B01D53/94; F01N3/08;  
F01N3/24*

- European: B01D53/56D; B01D53/94F2; F01N3/20D

Application number: JP19990531987T 19981207

Priority number(s): DE19971055376 19971212; DE19981021494 19980513;  
DE19981045944 19981006; WO1998EP07937  
19981207

Also published as:

	WO9930811 (A1-corr)
	WO9930811 (A1)
	EP0969915 (A1-corr)
	EP0969915 (A1)
	EP0969915 (A0)

Report a data error here

Abstract not available for JP2001523165T

Abstract of corresponding document: **WO9930811**

The invention relates to a method for reducing nitrogen oxides in an exhaust gas flow, especially exhaust gases from internal combustion engines that are subjected to aftertreatment in a catalytic converter. The inventive method is characterised in that a solid reducing agent is transformed into a gas under the effect of heat and the gas is thermally and/or catalytically broken down in a reaction chamber into reductive products which are then mixed with the exhaust gases which are to undergo reduction.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-523165  
(P2001-523165A)

(43) 公表日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 D 53/94		F 0 1 N 3/08	B
F 0 1 N 3/08		3/24	L
3/24		B 0 1 D 53/36	1 0 1 Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平11-531987  
(86) (22) 出願日 平成10年12月7日 (1998. 12. 7)  
(85) 翻訳文提出日 平成11年8月12日 (1999. 8. 12)  
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 8 / 0 7 9 3 7  
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 3 0 8 1 1  
(87) 国際公開日 平成11年6月24日 (1999. 6. 24)  
(31) 優先権主張番号 1 9 7 5 5 3 7 6 . 1  
(32) 優先日 平成9年12月12日 (1997. 12. 12)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)  
(31) 優先権主張番号 1 9 8 2 1 4 9 4 . 4  
(32) 優先日 平成10年5月13日 (1998. 5. 13)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

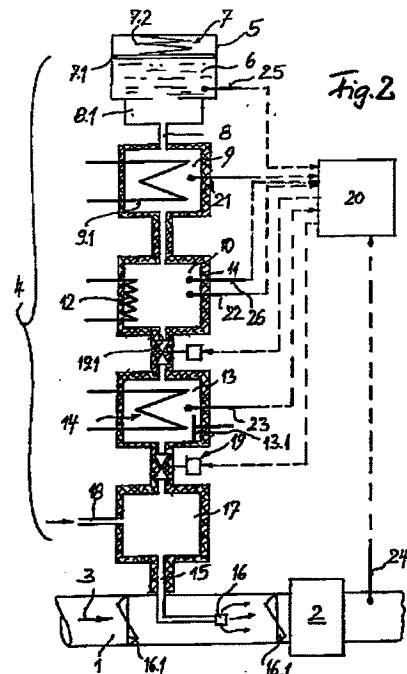
(71) 出願人 エフエーファウ・モトーレンデヒニク・ゲ  
ゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・  
ハフツング・ウント・コンパニー・コマン  
デイトゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国、D-52078 アーヘン、  
ノイエンホーフストラーセ、181  
(72) 発明者 ギューリッヒ・グンター  
ドイツ連邦共和国、D-52074 アーヘン、  
エブローネンヴィンケル、6  
(72) 発明者 リューエルス・ベルンハルト  
ドイツ連邦共和国、D-52222 シュトル  
ベルク、カツヘッケ、13  
(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素を含む排ガス特に内燃機関の排ガス内の窒素酸化物を還元する方法

(57) 【要約】

本発明は、酸素を含む排ガス流、特に触媒内で触媒作用によって後処理される内燃機関の排ガス内の窒素酸化物を還元するための方法において、固体としての還元剤が熱の作用の下でガスに変えられ、ガスが反応室内で熱の作用およびまたは触媒の作用によって還元生成物に分解され、この還元生成物が触媒の手前で還元すべき排ガスに混合される。



## 【特許請求の範囲】

1. 酸素を含む排ガス流、特に触媒内で触媒作用によって後処理される内燃機関の排ガス内の窒素酸化物を還元するための方法において、固体としての還元剤が熱の作用の下でガスに変えられ、ガスが反応室内で熱の作用およびまたは触媒作用によって還元生成物に分解され、この還元生成物が触媒の手前で還元すべき排ガスに混合されることを特徴とする方法。
2. ガスが熱を供給しながら熱分解によって分解されることを特徴とする請求項1記載の方法。
3. ガスが水、特に水蒸気を供給しながら加水分解によって分解されることを特徴とする請求項1記載の方法。
4. 必要なガス量が固体に作用する加熱出力を変更することによって調節されることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。
5. 必要なガス量が固体の供給を変更することによって調節されることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。
6. 触媒の前方で、個々の排ガス成分、特に $\text{NO}_x$ の量およびまたは還元剤の還元生成物、特にアミドイオンおよびまたはイソシアン酸およびまたはアンモニアが検出されることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。
7. 排ガス流へのガス化された還元剤の計量供給が、触媒の前方で検出された排ガス成分、特に $\text{NO}_x$ の量およびまたは還元剤の還元生成物の量に依存して制御装置を介して行われることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。
8. ガス化された還元剤の計量供給が、排ガス中の $\text{NO}_x$ 含有量およびまたはH C含有量に関するエンジン特有の特性マップに依存して制御装置を介して行われることを特徴とする請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。
9. ガス化された還元剤の計量供給が、触媒作用による後処理装置の変換率およびまたは貯蔵能力に関する触媒特有の特性マップに依存して制御装置を介して行われることを特徴とする請求項1～8のいずれか一つに記載の方法。
10. ガス化された還元剤の計量供給が、排ガスに対するガスの圧力勾配に関する

- 特性マップに依存して制御装置を介して行われることを特徴とする請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。
11. ガス化された還元剤の計量供給が、ガス化のために使用される加熱出力に関する特性マップに依存して制御装置を介して行われることを特徴とする請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。
  12. ガスが排ガスおよびまたは空気の形の担体ガスに予混合され、この予混合物が排ガス流に混合されることを特徴とする請求項1～11のいずれか一つに記載の方法。
  13. 混合がガス化範囲と排ガス流との間の圧力勾配によって行われることを特徴とする請求項1～12のいずれか一つに記載の方法。
  14. ガス化範囲と排ガス流との間に圧力勾配がある場合に、混合が制御可能な計量装置、特に計量弁を介して行われることを特徴とする請求項1～13のいずれか一つに記載の方法。
  15. 還元剤が少なくとも1個の圧密の容器に貯蔵され、この容器が還元すべき排ガスの方にのみ開放可能であることを特徴とする請求項1～14のいずれか一つに記載の方法。
  16. 還元剤が容器に熱を供給することにより、容器の壁およびまたは容器内部の加熱要素を介してガス化されることを特徴とする請求項1～15のいずれか一つに記載の方法。
  17. 固体の還元剤として、シアヌル酸およびまたはメラミンおよびまたは尿素およびまたはビウレットおよびまたはトリオレットおよびまたは他の窒素酸化物を含む還元剤が、個別的にあるいは混合して使用され、この還元剤が固体からガスへの相転移後、更にエネルギーを供給して還元生成物に分解可能であることを特徴とする請求項1～16のいずれか一つに記載の方法。
  18. 固体の還元剤がさらさらした状態で使用されることを特徴とする請求項1～17のいずれか一つに記載の方法。
  19. 固体の還元剤が圧縮体の形で使用されることを特徴とする請求項1～18のいずれか一つに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

酸素を含む排ガス特に内燃機関の排ガス内の窒素酸化物を還元する方法

本発明は、酸素を含む排ガス流、特に触媒内で触媒作用によって処理される内燃機関の排ガス内の窒素酸化物を還元するための方法に関する。

NO<sub>x</sub>放出物を低減するために、酸素を含む内燃機関の排ガスを触媒作用によって後処理することは、いわゆる選択触媒還元を必要とする。この還元は、ディーゼルエンジンと燃料直接噴射型オットーエンジンにおいて、窒素酸化物、すなわちNOとNO<sub>2</sub>を含む排ガス中に、分子状の窒素(N<sub>2</sub>)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)および水を形成することを可能にする。これは還元剤の供給によって行われる。しかし、還元剤は、窒素酸化物排出が変動する移動使用型の高い動特性で運転される内燃機関の場合には、要求される少量の計量供給が困難である。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第4423003号公報では、一実施形として還元剤として液体の形のアンモニア、ヒドラジンまたはトリシアン酸が燃料または燃料空気に吸気側で計量供給されるので、その構成成分は燃焼プロセスを経過した後初めてシリンダから出て排気系に達する。この場合、燃焼プロセス中の熱力学的条件に基づいて、還元剤はその還元特性を失う。

この文献による他の実施形では、粉末の形をした還元剤を内燃機関の排気側に供給することが提案されている。粉末状の還元剤の供給は重力によって行われ、ファンで空気を補助する機械式分配装置によって排気管に入れられる。少量の還元剤の計量供給はこの技術では非常に困難である。この場合、吸湿性の還元剤の使用は重要な問題がある。というのは、このような装置が申し分のない機能を発生するためには、さらさらしていることが前提であるからである。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第4436415号公報では、ディーゼルエンジンのために、ディーゼル燃料の一部を排気管に直接供給することが提案されている。この場合、供給は多孔性の小室によって行われる。この小室は加熱ピンを備えているので、小室に入れられたディーゼル燃料は多孔性の壁を通してガスの形の排ガスに供給される。この方法はエミッション低減の今日の要求のためには

不十分である。

更に、共融の尿素－水－溶液を排ガスに液状供給することが試みられた。このような尿素－水－溶液を少量計量供給することは、高い精度で可能である。しかし、噴射すべき還元剤のために水を一緒に供給しなければならない、この水が窒素酸化物のための還元プロセスに直接的に寄与しないという欠点がある。更に、還元剤の数倍の重量および容積の水を貯蔵および搬送しなければならない、そのために系全体が冬季使用可能でなければならない。他の欠点は、排ガスに噴射される液体から先ず最初に還元成分を取り出さなければならないということにある。しかし、申し分のない運転のためには、或る程度の排ガス最低温度が必要である。これは全体として、系の全体効率を低下させることにある。ポンプ－ノズル装置を使用しなければならないので、装置的なコストが高く、故障しやすい。

この欠点を回避するために、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4308542号公報では、尿素水溶液の代わりに、固体の尿素を排気系に還元剤として供給することが提案されている。尿素が吸湿性で固まりやすいので、尿素を微小粒で貯蔵容器に供給し、この貯蔵容器から微小粒が粉碎機構を経て排出され、そして圧縮空気によって圧縮噴霧ノズルを経て排気系に吹き込まれる。異なる排ガス量に適合させるための少量の計量供給はこの装置ではきわめて困難である。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第3422175号公報では、分解時にアンモニアを発生する、窒素を含むこのような還元剤に、熱を加えることが提案されている。このようにして得られたアンモニア量は排ガスに直接供給可能である。その際、その都度必要なアンモニア量は加熱出力によって制御可能である。このような純粋な熱的システムは、高い動特性で発生する、内燃機関の変化する窒素酸化物エミッションの場合、アンモニアの計量に関して緩慢である。いわゆるアンモニア漏出、すなわち触媒装置の背後にアンモニアが集積する危険が生じる。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第4200514号公報では、還元剤が排ガスにポンプで供給される。その際、還元剤は排ガス流の外側で還元成分、いわゆる分解生成物に分解される。この方法の目的は、還元剤－窒素酸化物－系において本来の還元ステップの反応速度を低下させ、触媒作用による全体の系内で高い効率を生じることである。高い動特性の窒素酸化物の発生の際の計量に関する特有

の問題はここでも解決されない。系は定常的なまたはほぼ定常的な窒素酸化物発生の際にのみ使用可能である。というのはアンモニア漏出の危険があるからである。

ドイツ連邦共和国実用新案登録第29708591号公報では、窒素を含む固体の還元剤が、耐圧性のコンパートでアンモニアに変換される。アンモニアのための中間貯蔵器は時間的に周期的に充填され、空にされる。この考案では、高い動特性の排ガス発生に対する還元剤流れの適合が行われる。この系は問題物質であるアンモニアを中間貯蔵するための耐圧性の圧力容器装置を必要とする。

本発明の根底をなす課題は、上述の欠点のない、冒頭に述べた種類の方法を提供することである。

この課題は本発明に従い、固体としての還元剤が熱の作用の下でガスに変えられ、ガスが反応室内で熱の作用およびまたは触媒作用によって還元生成物に分解され、この還元生成物が触媒の手前で還元すべき排ガスに混合されることによって解決される。本発明における“ガス”または“ガス化”の用語は、変換“固体—液体—ガス”と、昇華、すなわち直接的な移行“固体—ガス”を含んでいる。その都度発生する、固体からガスへの直接的な移行は、使用される還元剤の種類に依存する。

本発明による方法は特に車両にとって、使用すべき還元剤を固体の形で、すなわち最少コストで貯蔵空間に運ぶことができるという利点がある。他の利点は、排ガス触媒内での触媒反応のために必要な発生ガスを、還元すべき排ガスにきわめて簡単に混合供給することができることにある。この場合、固体のガス化の範囲内での適当な制御介入によって、少量の計量供給が可能である。

本発明の他の効果は、還元剤を液状相またはガス状相で使用できることにある。この還元剤は貯蔵容器およびまたは計量室内で分解生成物に分解される。例えばアンモニアのような問題のある物質は、貯蔵されないで、方法過程で還元生成物に変えて発生させられる。還元剤は貯蔵時に、 $\text{NO}_x$ 還元にとって無効の分解生成物に分解されない。

ガスの形に変換された還元剤を還元生成物に分解することは本発明に従い、他の熱の作用下での熱分解反応によって、あるいは水、特に水蒸気を供給すること

によって、すなわち触媒で補助される加水分解反応によって行われる。加水分解反応は一方では、排ガス温度が充分であるかあるいは温度を少し上昇させるだけでよいという利点がある。他方では、一般的に燃焼排ガス中の水蒸気含有量が充分であるので、加水分解反応を行うためには、水の追加供給が全く不要であるかあるいは少しだけしか必要でないという利点がある。

本発明の他の有利な実施形では、必要なガス量が固体に作用する加熱出力を変更することによって調節される。ガス流量の変更は例えば制御可能な計量弁によって行うことができる。

本発明の他の実施形では、必要なガス量が固体の供給を変更することによって調節される。両手段を組み合わせると特に有利であるので、固体のガス化のために必要な最小加熱出力が加えられ、そして加熱出力を高め、およびまたは固体供給を増やすことにより、必要な全体量を相応して高めるかまたは逆に少なくすることができる。それによって、その都度発生する、運転に左右される排ガス量に依存して、ガスの形の還元生成物の供給を調節することができる。

本発明の特に合目的な実施形では更に、触媒の前方で、排ガス成分、特に $\text{NO}_x$ の量およびまたは還元剤の還元生成物、特にアミドイオンおよびまたはイソシアン酸およびまたはアンモニアが検出される。この手段により、適当な制御によって、還元剤をその都度必要な量だけ排ガスに供給することができる。触媒の前方（背後）における還元生成物の量はできるだけ“零”にすべきである。高い値が検出されると、還元剤供給を減らさなければならない。 $\text{NO}_x$ の割合の検出時に同様に、還元剤供給の調節を行うことができる。この場合、実施形に従って、還元剤の計量供給が、検出された $\text{NO}_x$ 値に依存して制御装置を介して行われると合目的である。

この場合、有利な実施形では、還元剤の計量供給が、排ガス中の $\text{NO}_x$ 含有量およびまたは $\text{HC}$ 含有量に関するエンジン特有の特性マップに依存して制御ユニットを介して行われる。経験的に決定されたこのような特性マップがエンジン制御装置に“インストール”されていると、コストのかかる排ガスセンサを用いなくて、計量供給を運転に依存して行うことができる。というのは、この特性マップが運転中制御装置で“読み取られ”、その都度の運転点について特性マップに

“インストール”された還元剤量が計量供給されるからである。

上述のエンジン特有の特性マップの代わりにまたはこの特性マップに補足して、還元剤の計量供給が、後処理装置の変換率およびまたは貯蔵能力に関する触媒特有の特性マップに依存して制御装置を介して行われると合目的である。

時間的な変化するクロック周波数または計量弁の変化する開放横断面積を、特性マップとして定め、制御装置にインストールすることができる。

同様に、還元剤のガス化率が、加熱出力およびまたは加熱温度に依存して特性マップとして作成され、制御装置にインストールされ、ガス化された還元剤の計量供給のために用いられる。

特性マップの組み合わせピックアップによってあるいは2つ以上の特性マップ、例えばエンジン特有の特性マップ、触媒特有の特性マップおよびガス化率の特性マップを重ね合わせることによって、計量供給のための制御信号を制御装置内で発生させることができる。この制御信号は還元剤を最適に供給し、それに伴い最適な排ガス後処理が達成される。

本発明による方法の他の有利な実施形では、ガスが排ガスおよびまたは空気の形の担体ガスに予混合され、この予混合物が排ガス流に混合される。この手段により、少量の還元剤を排ガス流に均一に分配することができる。というのは、“束状の流れ”が回避され、排ガス流全体の所望な還元が保証されるからである。

熱の作用によって固体として存在する還元剤から発生したガスは、熱力学的に調節され、排ガス圧力よりも圧力がやや高い。従って、所定の加熱出力およびまたは固体の所定の供給量に依存する“自然の”圧力勾配が生じる。加熱出力を介して発生するこの圧力勾配は、時間的に正確なガスの計量を可能にする。これは例えば、還元剤が少なくとも1つの圧密の容器またはカートリッジに貯蔵され、この容器またはカートリッジが還元すべきガスの方にのみ開放可能であることによって達成される。加熱作用時に生じるガスは、容器内で、相応して小さな正圧を生じる。この正圧は例えば排ガス逆圧よりも0.5バールだけ高く、ガスを流出させることができる。加熱作用は容器壁およびまたは容器内部の少なくとも加熱要素を経て熱を供給することにより、還元剤を加えられる。還元剤の正確な計量のために、例えばガス化を生じる加熱室と排気管との間の差圧が測定され、加熱

出力によって制御される。好ましくはクロック的に作動する計量弁を介して、正確に計量された還元剤を分配することができる。

しかし、必要な流路内の流れ抵抗に打ち勝つために、本発明の他の実施形に従って、排ガスへの混合がガス化範囲と排ガス流との間の圧力勾配によって行われると合目的である。これは、混合個所で排気通路をベンチュリのように形成することによって簡単に達成可能である。これにより、排ガス流の速度の上昇に基づいて行われる静圧の低下が、ガス化装置に対する圧力勾配を生じ、発生したガスの流出が良好となる。排ガス流の圧力勾配の利用に加えてまたはその代わりに、還元媒体ガスの混合は排ガスの部分流またはファンで発生する空気によって行うことができる。

ガス化範囲と排ガス流との間に圧力勾配、特に正圧が発生するときには、ガス化された還元剤の供給が制御可能な計量装置、特に計量弁を介して行われると合目的である。この計量弁は制御装置を介して制御される。計量は例えば計量弁をクロックパルス状に開放することによって行うことができる。

容器は補充容器であってもよいし、交換カートリッジであってもよい。この交換カートリッジは特に有利である。それによって、差し込むだけでよい取扱い操作が良好なユニットが生じる。この場合、蓋が開放され同時に、外部に対して封鎖的な、取扱い装置に対する連結が行われる。

装置の構造に応じて、差込みの際に、例えば充填レベルセンサ、機械式排出装置、加熱装置のような適当な器具を場合によってはガス排出装置に関連して、容器充填部に挿入することができる。交換カートリッジは、できるだけ長い運転時間にわたって用いることができるようにするために、カートリッジバッテリーとして使用することもできる。

本発明の他の実施形では、固体の還元剤として、シアヌル酸およびまたはメラミンおよびまたは尿素およびまたはジウレットおよびまたはトリオレットおよびまたは他の窒素酸化物を含む還元剤が、個別的にあるいは混合して使用され、この還元剤が固体からガスへの相転移後、更にエネルギーを供給して還元生成物に分解可能であるかあるいはこの成分の複数が使用可能である。この場合、シアヌル酸を使用すると、特に合目的であることが判った。

固体の還元剤はさらさらした状態で使用される。この場合、さらさらした還元剤は貯蔵容器から直接機械式システムを経て加熱装置に供給され、およびまたは全体として加熱装置内に存在する。

本発明の他の実施形では、固体の還元剤が圧縮体の形で使用される。このような圧縮体は例えば錠剤積層体としてまたは棒等として形成可能であり、そして加熱装置に供給されおよびまたは全体として加熱装置内に存在する。

図には本発明が概略的に示してある。

図1は還元生成物を発生するために熱分解反応で還元剤を変換する方法を概略的に示す図、

図2は図1の方法に従ってガス状の還元生成物を発生および供給するための方法の第1の実施形のフローチャート、

図3は還元生成物を発生するために加水分解反応で還元剤を変換する方法を概略的に示す図、

図4は図2の実施形の変形を示す図、

図5は図4の方法を実施するために車両に組み込む実際に近い装置を示す図である。

図1には、固体の還元剤、ここではシアヌル酸をガスの形に変えるための主要反応と、還元生成物への分解と、還元すべき排ガスに対する還元生成物の混合と、それに続く触媒における排ガス後処理が概略的に示してある。 $(\text{HNCO})_3$ 、すなわちシアヌル酸の場合、固体の形態をガスの形態に変えるために、 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ の温度レベルを有する熱が必要である。更に熱を供給することによって、ガス状のシアヌル酸は $3(\text{HNCO})$ 、すなわちイソシアン酸に変換される。ここで、この熱供給は $400^\circ\text{C}$ よりも高い温度レベルで行う必要がある。そして、イソシアン酸は再び $450 \sim 750^\circ\text{C}$ の温度レベルで熱を供給しながら、場合によっては触媒で補助される熱分解反応で、必要な還元生成物に変換される。この還元生成物はイソシアヌル酸の変換時に実質的に $\text{NH}$ （アミドイオン）によって形成される。この $\text{NH}$ はそして排気ガスに混合される。この場合、それに続いて行われる、排ガス触媒における $\text{NH}$ と $\text{NO}_x$ の間の触媒で補助される反応は、 $400^\circ\text{C}$ よりも高い排ガス温度レベルを必要とする。このような温度

レベルは例えば定置された設備、特に全負荷範囲で運転される定置された内燃機関の場合に与えられる。

図2のフローチャートは触媒装置2を備えた内燃機関、例えばディーゼルエンジンの排気管1を示している。この触媒装置は選択還元触媒を備えている。排気管1の中を排気が矢印3方向に流通する。

排気管1には、固体として存在する還元剤を供給するための装置4が付設されている。この装置4は固体として存在する還元剤6のための貯蔵容器5を備えている。還元剤6はさらさらした形または固体として存在する。貯蔵容器5は搬送装置7を備えている。この搬送装置によって固体6は出口8の方に搬送される。図示した実施の形態の場合、搬送装置7は付勢ばね7.2を備えたプレス板7.1によって概略的に示してある。プレス板7.1は更に、シールを備えているので、後側の空間に、例えば分岐通路を介して排ガスによって圧力を供給することができる。出口8に対する貯蔵容器5の接続範囲は、“ブリッジ”を形成しないように形成されている。出口8の範囲には機械的式計量装置8.1が設けられている。この計量装置は、さらさらした還元剤の場合、例えば量的に計量するかあるいは固体の場合駆動装置を介して適当な部分量を削り取る。還元剤自体は付着したり固まったりせず、外的条件が変化したとき、例えば季節が変わったときでも、そのさらさらしたままでなければならない。この装置がエンジンに接続されておらず、それによって容器5を励振しない場合には、適当な振動装置を配置すると合目的である。この振動装置は周期的に駆動され、ブリッジの形成を防止する。

計量装置8.1は小室状の加熱装置9に開口している。この加熱装置は加熱可能な多孔性の壁を有する。この壁は供給される固体の還元剤に直接接触するので、ここでガス化が行われる。加熱装置は加熱コイル9.1だけによって概略的に示してある。棒または錠剤積層体の形をした圧縮体を使用する場合には、機械式計量装置が省略される。そのとき、貯蔵容器と加熱装置は、適当な搬送装置を介して還元剤が加熱装置に押し付けられるように配置しなければならない。図4において加熱コイル12.1によって示すように、外部に対して熱的に絶縁されている容器壁の加熱によってあるいは容器充填物内に挿入された加熱要素を介して

、還元剤のガス化を行うことができるまたは補助することができる。

ガス状の還元剤は加熱装置9から計量室10に入る。この計量室の壁は断熱材11を備え、そして壁範囲に他の加熱装置12を備えている。従って、壁部におけるガス状還元剤の凝縮が回避される。

計量室10の後に反応室13が接続配置されている。この反応室は他の加熱装置14を備え、計量室10から反応室13に流入した還元剤ガスをその還元成分に熱的に分解することができる。シアヌル酸、すなわち  $(\text{HNCO})_3$  を使用する場合、図1に相応して、加熱装置14によって付加的に熱を供給し、 $\text{HNCO}$  と急速に還元する  $\text{NH}$  に分解することにより、反応室13内で還元生成物が発生する。アナログ式またはクロック式に作動可能な計量弁10.1 (図2) を介して、反応室13へのガスの供給を制御することができる。

混合管15を経て反応室13からガスを直接排出することができる。この場合、ガスが触媒2に入る前に、流れ横断面全体にわたってできるだけ均一にガスを分配するために、混合管15の開口は機械式分配装置16を備えている。分配装置は例えば出口に設けられた偏向板によって形成されている。少なくとも混合管の開口の手前においてねじれ体16.1を排気管1内に配置すると合目的である。

図示した実施の形態の場合、排気管内での混合を改善するために、予混合室17が反応室13に付設されている。この予混合室は供給管18を介して担体ガス用貯蔵容器に接続されている。担体ガスとしては高温空気や排ガス部分流を使用することができる。この高温空気や排ガス部分流は適当な供給源を介して既に適当な予圧が加えられている。担体ガスとしての排ガスは上流において排気管1から直接取出し可能である。それによって、予混合室17では、酸素を含む担体ガスの一部が反応室13から流入するガス状還元剤と予混合され、供給管15の開口16と予混合室17の(高い)圧力との間の圧力勾配に基づいて、前述のように、予混合物は排気管に導入される。予混合室17の手前に設けられた制御可能な弁19により、例えば車両火災時の還元剤の手に負えない流出が防止される。すべての“高温の”室と接続通路が断熱カバー11で取り囲まれている合目的である。

装置全体が制御装置20に接続されている。この制御装置自体はエンジン制御装置に接続可能である。制御装置20を介して一方では、加熱装置9の加熱出力が制御される。この場合、加熱エネルギーの供給は温度センサ21によってチェックされる。図2において、加熱エネルギーは圧力センサ26を介して最適にチェック可能である。制御装置には、あらゆる運転状態のためのエンジン特有のおよびまたは特別な後処理装置の特性マップ、NO<sub>x</sub>特性マップおよびまたはHC特性マップが“インストール”されているので、還元剤の供給は特性マップの設定に相応して制御可能である。

制御装置20を介して更に、計量室10の加熱装置12の加熱出力と、反応室13の加熱装置14の加熱出力をそれぞれ温度センサ22または23を介してチェック可能であり、かつ弁19を介して制御可能である。計量室10と反応室13の間には、他の計量弁10.1を配置することができる。この計量弁は逆止弁として形成可能である。この逆止弁は必要時にのみ開放するので、反応室13の加熱装置に必要時にのみスイッチが入れられる。一方、加熱装置を介して、加熱室9内の温度が基本温度レベルに維持される。基本圧力レベルは圧力センサ26によって維持可能である。

図示していない制御可能な駆動機構により更に、搬送装置7の送りおよびまたは機械式計量装置8.1を介して制御装置20によって、加熱装置9への還元剤の供給を制御することができる。貯蔵容器5からの固体の還元剤の供給量の制御は、加熱装置9のために下側と上側の限界温度が達成され、発生すべきガス量の変更が固体供給の変更によって可能であるときに合目的的である。加えられる加熱出力を低減するための他の方法は、貯蔵容器を、別々に加熱出力を加えることができる、還元剤を充填した個々のセグメントに分割することである。それによってその都度、貯蔵室内の全部の還元剤を高い温度レベルにする必要がない。

更に、排気通路1内において触媒装置2の前方（背後）に配置されたセンサ24を介して、多すぎる還元剤が供給されないようにすることができる。このセンサ24によって、使用される還元剤の分解生成物、特にアミドイオンおよびまたはイソシアン酸およびまたはアンモニアまたは窒素酸化物が排ガス流内で検出可能である。それに従って、制御装置9を介して、加熱装置9の加熱出力の制御お

よびまたは貯蔵容器5からの還元剤の供給量の制御に影響を及ぼすことができ、およびまたは計量弁10.1による計量に影響を及ぼすことができる。

センサ25を介して貯蔵容器5の充填レベルをチェックすることができるので、最少量に達したときに、運転者に補充する必要があることを知らせる適当な信号が発生させられる。その代わりに、例えば計量弁の駆動の持続時間または頻度を介して、加熱出力を監視することができる。限界値を超えて出力が上昇すると、カートリッジの交換のための信号を付与することができる。

図1, 2に基づいて説明した方法は、排ガス中での発生した還元生成物の熱分解反応の際および後の触媒補助反応の際に、比較的の高い温度を必要とする。この温度は例えば、全負荷範囲で運転される内燃機関の場合に定常運転で生じるような温度である。

図3には、固体の還元剤、ここではシアヌル酸をガスの形に変換する他の主要反応と、還元生成物への分解と、還元すべき排ガスに対する還元生成物の混合と、それに続く触媒における排ガス後処理が概略的に示してある。 $(\text{HNCO})_3$ 、すなわちシアヌル酸の場合、固体をガスに変えるために、 $300 \sim 450^\circ\text{C}$ の温度レベルの熱が必要である。 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ で水蒸気を供給することにより、 $\text{NH}_3$ （アンモニア）へのガス状シアヌル酸の変換が行われる。この変換は場合によっては触媒で補助される加水分解反応として行われる。そして、還元生成物として得られたアンモニアは排ガスに混合される。この場合、排ガス触媒内での $\text{H}_2$ と $\text{NO}_x$ の間の、触媒で補助される次の反応は、 $120^\circ\text{C}$ よりも高い排ガスの温度レベルを必要とする。このような温度レベルは例えば、部分負荷でも運転される定置されていない車両の内燃機関の場合に与えられる。

図4は、特に負荷要求が変化する車両エンジンの場合に合目的であるような、図3の方法に対応する方法をフローチャートで示している。この方法は、還元剤を充填した交換可能なカートリッジ5.1の使用に基づいている。この場合、加熱およびガス化装置9/10が還元剤充填物に直接接触すると合目的である。閉じたカートリッジ5.1は圧力を漏らさぬように装置に接続される。この場合、加熱装置12.1は境界面に接触しているかまたは還元剤充填物6内に達している。発生する負圧下の還元剤ガスは、制御装置20によって制御されてクロック

的にまたはアナログ的に作動する計量弁10.1を経て反応室13内に達することができ、正確な計量のために、絞り箇所10.2が加熱およびガス化装置9/10と反応室13の間の接続部に配置されると合目的的である。この場合にも、カートリッジ5.1を含めてすべての“高温の”室と接続通路は絶縁材カバーで取り囲まれている。この断熱カバーは図を簡単にするために示していない。

約150～350℃の排ガス温度でNO<sub>x</sub>還元を行うことができるようにするために、反応室13内で例えばシアヌル酸を使用して、還元生成物としてのアンモニアへの変換が行われる。そのために、水を含む排ガスが供給管18.1から反応室13に供給され、加水分解を生じる。加水分解触媒13.1が分解を補助するので、反応室13内での還元成分への変換の際、ガスの変換率、反応温度および滞留時間が最適になる。

図5には、図4のフローチャートに従って作動する、図3の反応方法を実施するための実際に近い装置の個々の構成要素が概略的に示してある。この場合、排気管1には、固体の形態（さらさらしたまたは固体）の還元剤のための特に交換可能なカートリッジの形をした貯蔵容器5が設けられている。加熱装置9として形成された多孔性の底は、計量室10に接続している。この計量室内には、追加加熱装置12が設けられている。この追加加熱装置により、計量室は、発生したガスの再昇華が回避されるように加熱される。制御される計量弁10.1によって、計量されたガス量が加水分解触媒として形成された反応室13.1に供給される。この反応室は加熱装置14によって加熱され、この反応室内でガスの分解を生じる。排気管1の排出管1.1により、排ガス部分流が、図4において排ガス部分流18.1として示すように、反応室13の手前に導入可能である。排ガス中の水含有量は、水によるガスの加水分解反応のために充分であり、それによって図3において還元剤としてのシアヌル酸について示すように、還元生成物の所望な形成が行われる。場合によっては、少量の水蒸気を添加することができる。還元生成物の形のガス状の還元剤が、反応室13から供給管15を経て排気通路1に流入する。還元生成物の導入箇所の前後に設けられた定置された混合装置、例えば羽根状のねじれ体16.1によって、排ガスが供給範囲において乱流を発生し、排気管1内の流れ横断面全体にわたって均一な分配が達成される。

供給管28によって第1のカートリッジ5の計量室10に接続され逆止弁29を内蔵する第2のカートリッジ5.3を配置することにより、多量の還元剤が供される。第2の還元剤5.3も、還元剤ガスを発生するための加熱装置9と、追加加熱装置を有する計量室10を備えている。

図5の装置は、普通の運転のための“アクティブ式”カートリッジ5のほかに、低温スタート相のための第2のカートリッジが配置されるように変形可能である。この第2のカートリッジはスタート相でのみ作用する。この第2のカートリッジの加熱出力は、適切な量の還元剤ガスがきわめて迅速に供されるように設計することができる。

【図1】

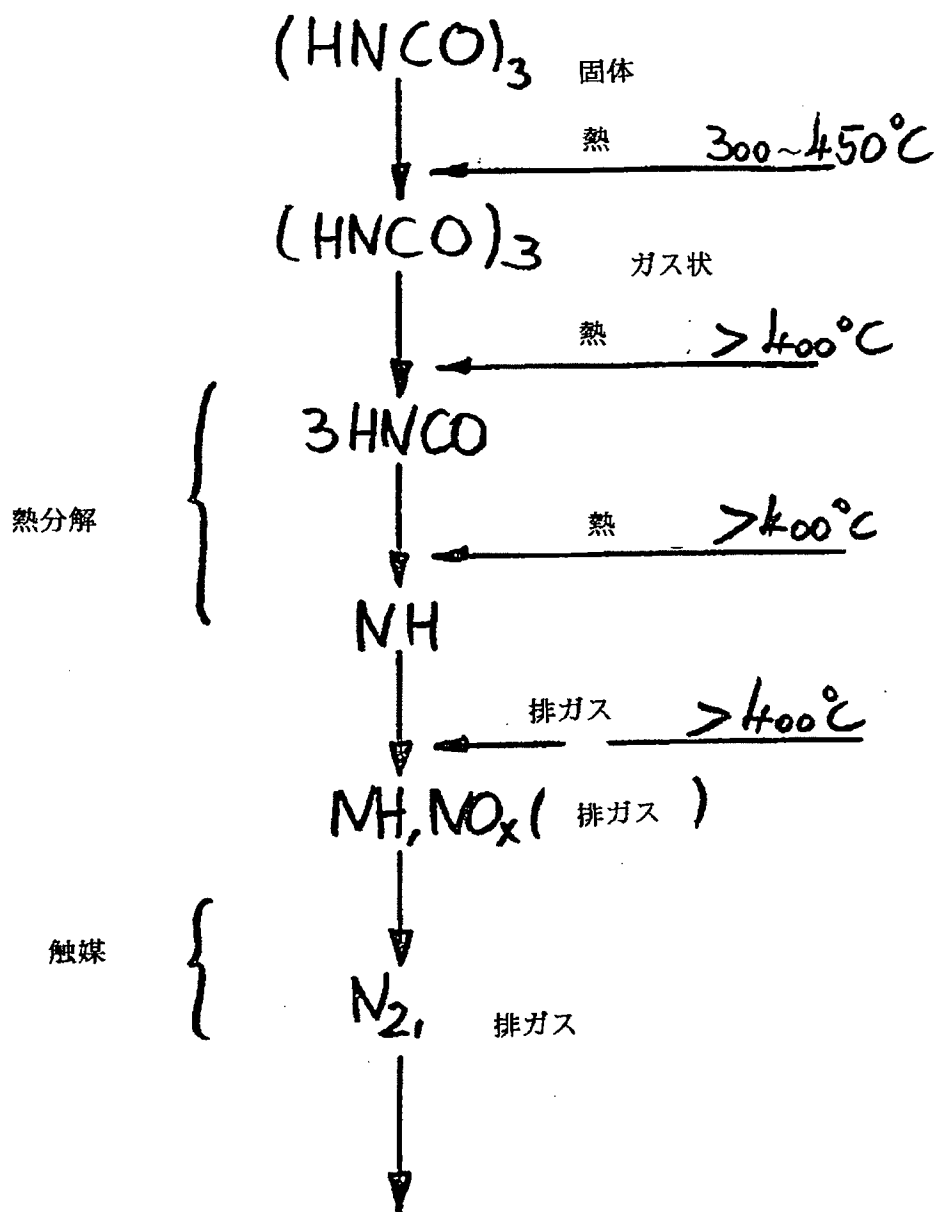
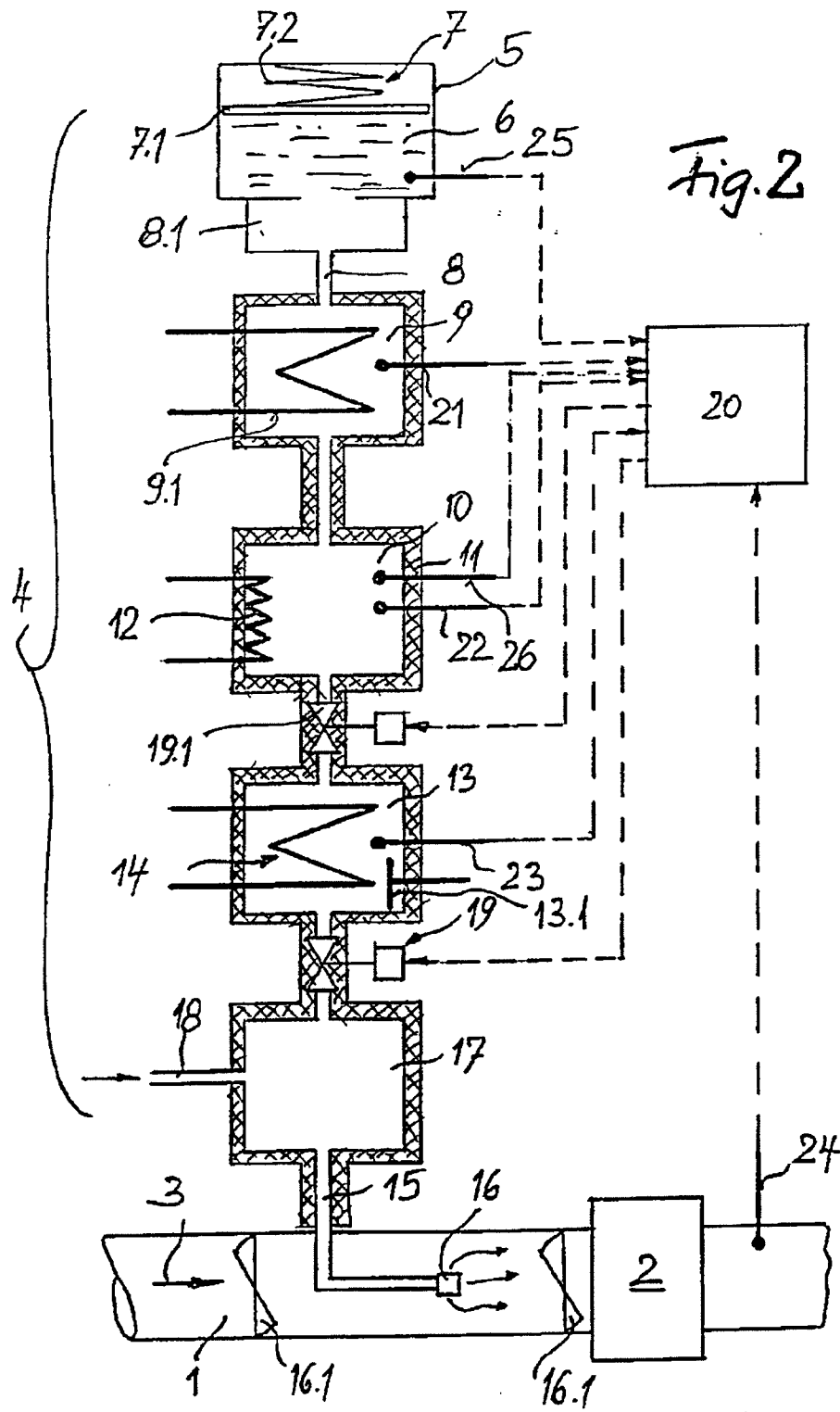
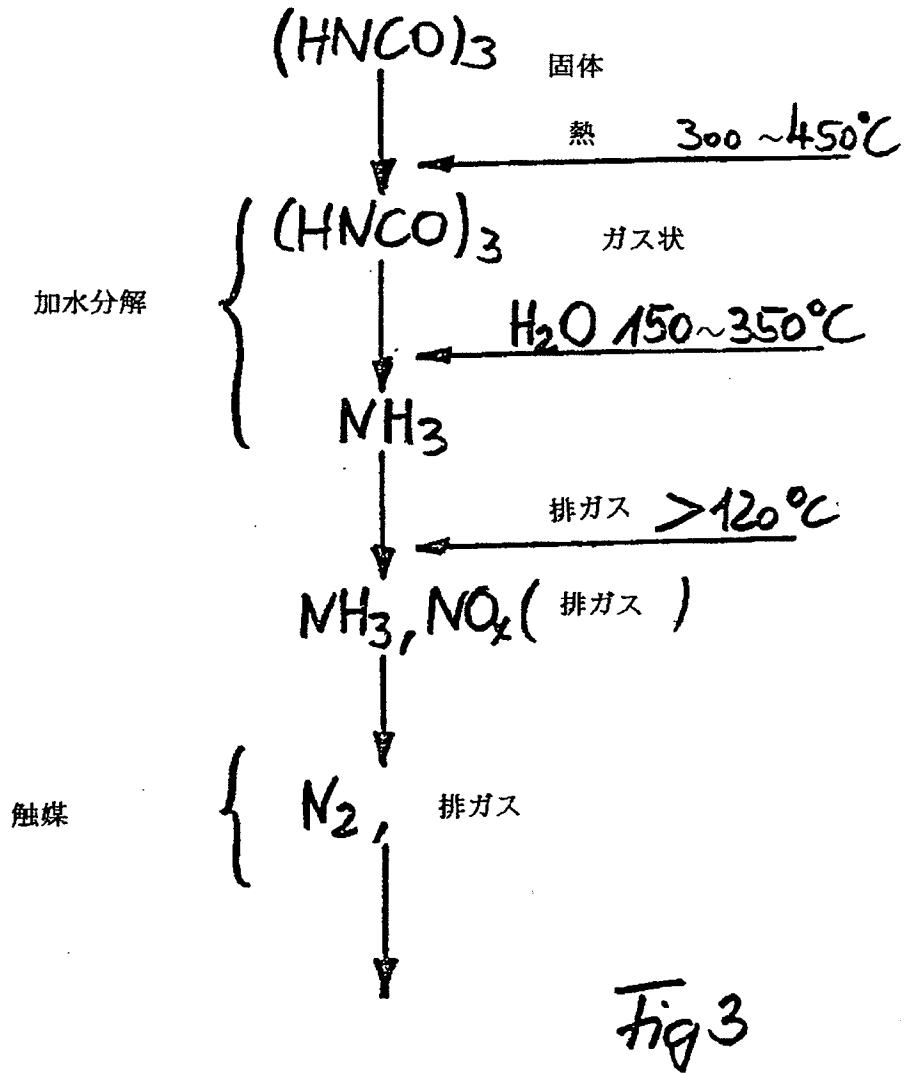


Fig.1

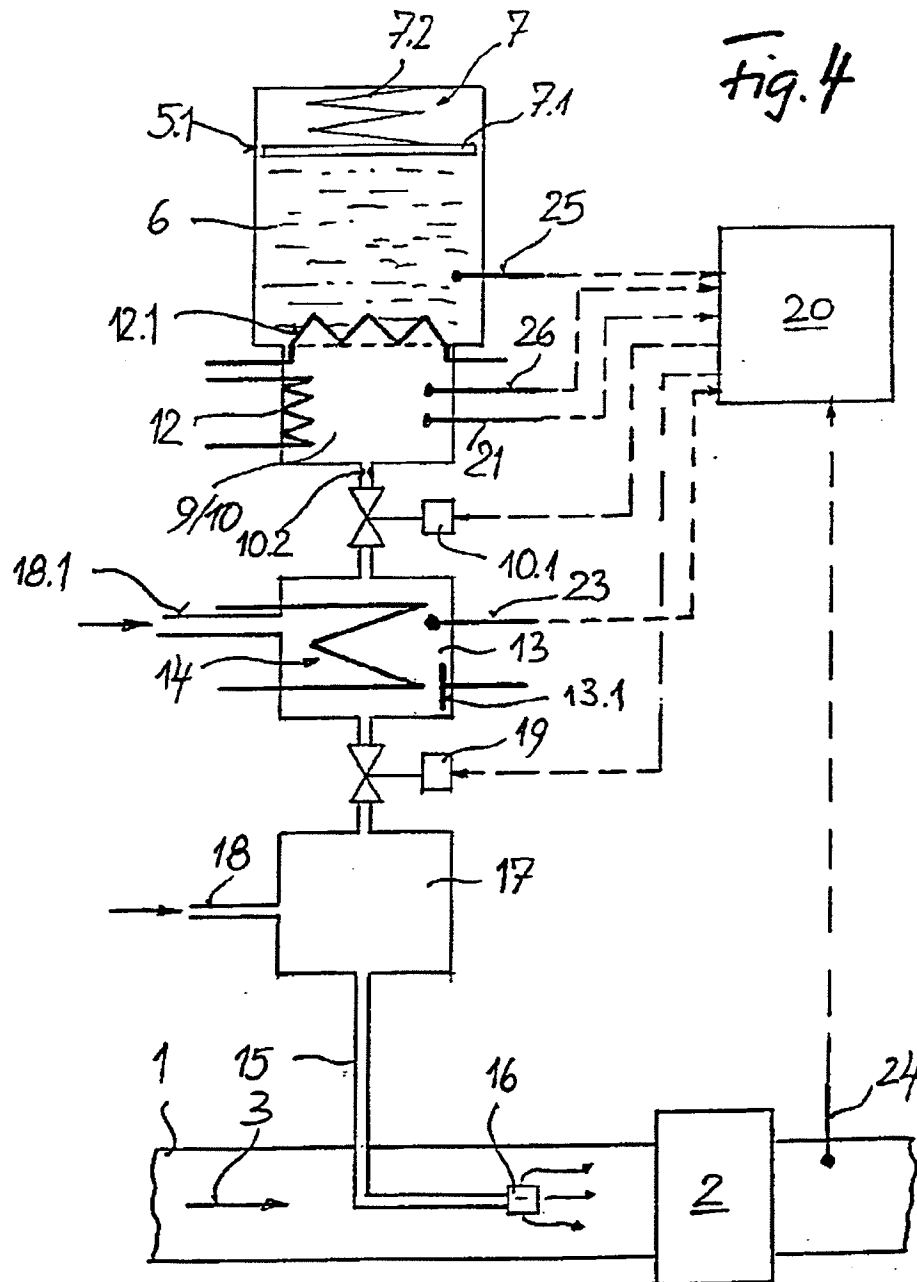
【図2】



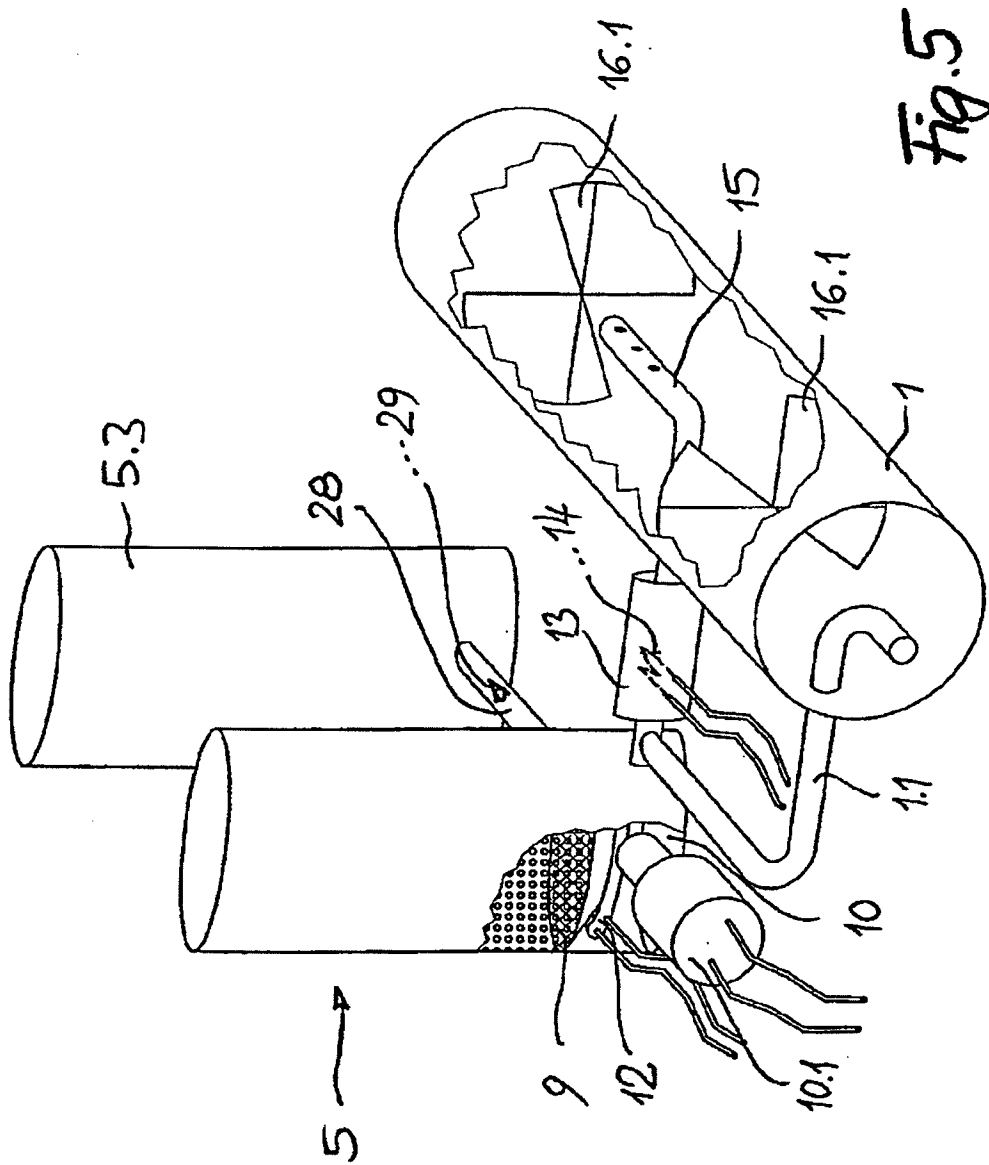
【図3】



【図 4】



【図 5】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/07937

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/94 B01D53/86 B01D53/56 F01N3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D F01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 558 809 A (ASEA BROWN BOVERI) 8 September 1993	1,2
A	see column 2, line 23 - column 4, line 7; figure 1	3-19
X	DE 38 39 199 A (KRIEB KARL HEINZ DIPL PHYS) 31 May 1990	1
A	see claims 1-3	2-19
X	WO 92 16454 A (MOLECULAR TECH CORP) 1 October 1992	1,2
A	see figure 3	3-19
X	DE 34 22 175 A (KERN JULIUS DR) 19 December 1985	1,2
A	cited in the application see claims 1-14	3-19
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date or another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 1999

Date of mailing of the international search report

01/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040; Tx: 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kanoldt, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: International Application No.

PCT/EP 98/07937

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 287 224 A (ENERGY & ENVIRON RES CORP) 19 October 1988	1-3
A	see claims 1-16	4-19
A	US 5 240 688 A (PACHALY REIHARD ET AL) 31 August 1993	1,3
A	see claims 1-19	
A	EP 0 487 886 A (MAN TECHNOLOGIE GMBH) 3 June 1992	1,3
A	see figure 2	
A	US 5 234 671 A (GARDNER-CHAVIS RALPH A ET AL) 10 August 1993	1-19
A	see figures 1,2	
A	US 5 693 300 A (SLONE RALPH J) 2 December 1997	1-19
A	see claims 1-3	
A	DE 40 03 515 A (BAYER AG ;VOLKSWAGENWERK AG (DE)) 8 August 1991	1-19
	see claims 1-5	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Patent Application No.

PCT/EP 98/07937

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0558809 A	08-09-1993	DE 4206024 A CA 2086778 A JP 6277449 A	02-09-1993 28-08-1993 04-10-1994
DE 3839199 A	31-05-1990	NONE	
WO 9216454 A	01-10-1992	US 5234670 A AU 1754692 A	10-08-1993 21-10-1992
DE 3422175 A	19-12-1985	DE 3420772 A	05-12-1985
EP 0287224 A	19-10-1988	US 4861567 A US 4851201 A AT 130780 T DE 3854728 D DE 3854728 T	29-08-1989 25-07-1989 15-12-1995 11-01-1996 10-10-1989
US 5240688 A	31-08-1993	AT 129925 T AT 134155 T AU 8297991 A AU 8517791 A CA 2063811 A CA 2088576 A DE 69114503 D DE 69114503 T DE 69117163 D DE 69117163 T WO 9202291 A EP 0542792 A EP 0495089 A FI 930377 A WO 9202450 A US 5543123 A US 5399325 A	15-11-1995 15-02-1996 02-03-1992 02-03-1992 02-02-1992 02-02-1992 14-12-1995 02-05-1996 28-03-1996 05-09-1996 20-02-1992 26-05-1993 22-07-1992 29-01-1993 20-02-1992 06-08-1996 21-03-1995
EP 0487886 A	03-06-1992	DE 4038054 A DE 4203807 A DE 59101378 D ES 2052313 T	04-06-1992 12-08-1993 19-05-1994 01-07-1994
US 5234671 A	10-08-1993	US 5078982 A AU 8914091 A EP 0510189 A WO 9204963 A US 5234670 A US 5171554 A AU 8715991 A WO 9204964 A	07-01-1992 15-04-1992 28-10-1992 02-04-1992 10-08-1993 15-12-1992 15-04-1992 02-04-1992
US 5693300 A	02-12-1997	AU 659413 B AU 8655391 A AU 8749591 A CN 1060613 A, B DE 69108926 D DE 69108926 T DE 69115495 D DE 69115495 T EP 0548255 A	18-05-1995 15-04-1992 15-04-1992 29-04-1992 18-05-1995 07-09-1995 25-01-1996 09-05-1996 30-06-1993

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Application No

PCT/EP 98/07937

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5693300 A		EP 0556228 A	25-08-1993
		JP 6501198 T	10-02-1994
		JP 6501200 T	10-02-1994
		WO 9204962 A	02-04-1992
		WO 9204966 A	02-04-1992
		US 5342599 A	30-08-1994
DE 4003515 A	08-08-1991	DE 59007453 D	17-11-1994
		EP 0445408 A	11-09-1991
		ES 2060917 T	01-12-1994
		JP 4215821 A	06-08-1992
		US 5085840 A	04-02-1992

---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 19845944. 0

(32)優先日 平成10年10月6日(1998. 10. 6)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I  
T, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(72)発明者 ヘルニール・マヌエル

ドイツ連邦共和国、D-41189 メンヒェ  
ングラットバッハ、ギュッデラーター・ヴ  
ェーク、32